

File 351:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200336  
(c) 2003 Thomson Derwent

1/5/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002006801

WPI Acc No: 1978-19824A/197811

Polyester binder for printing inks, mastics, adhesives and coatings -  
prepd. from polyhydric alcohol, polycarboxylic acid, alkylol  
polyacrylamide or methacrylamide and norbornane deriv.

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH )

Inventor: HENCKEN G; WAGNER R; WERNER G

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2639667	A	19780309				197811 B
US 4322504	A	19820330				198215
DE 2639667	C	19850926				198540

Priority Applications (No Type Date): DE 2639667 A 19760903; DE 2541641 A  
19750918; DE 2638857 A 19760828

Abstract (Basic): DE 2639667 A

Parent patent discloses prepn. of a radiation-hardenable unsatd.  
polyester binder from (A) polyhydric alcohol, (B) plain  
alpha,beta-olefinically unsatd. dicarboxylic acid and/or a  
polycarboxylic acid which is free from polymerisable aliphatic multiple  
bonds and (C) acrylic cpd. which can be condensed in. (A), (B) and, (D)  
a norbornane deriv. contg.  $\geq 1$  functionally identical COOH, OH or amino  
gp. are reacted together. The prod. is then reacted with (C). In this  
Patent of addn. N-1-4C-alkylol-acrylamide or -methacrylamide is used as  
(C).

The binders are pref. used as printing ink components, esp.  
insolvent-free printing inks. Binders admixed with fillers can be used  
as mastics. Binders have high storage stability and high hardening  
velocity on irradiation with UV light.

Title Terms: POLYESTER; BIND; PRINT; INK; MASTIC; ADHESIVE; COATING;  
PREPARATION; POLY; HYDRIC; ALCOHOL; POLY; CARBOXYLIC; ACID; ALKYLOL;  
POLYACRYLAMIDE; METHACRYLAMIDE; NORBORNANE; DERIVATIVE

Derwent Class: A23; A97; G02; G03; G04

International Patent Class (Additional): C08F-283/00; C08G-063/54;

C08L-067/06; C09D-003/68; C09D-011/10

File Segment: CPI

51

Int. Cl. 2:

**C 08 L 67/06**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 09 D 3/68

C 09 D 11/10

C 08 F 283/00

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**Benördeneigentum**

**DE 26 39 667 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 26 39 667**

21

Aktenzeichen:

P 26 39 667.8

22

Anmeldetag:

3. 9. 76

43

Offenlegungstag:

9. 3. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

Bezeichnung:

Strahlenhärtbare Bindemittel und Verfahren zu ihrer Herstellung

61

Zusatz zu:

P 25 41 641.5

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Wagner, Reinhard, Dipl.-Chem. Dr., 6102 Naurod;  
Werner, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 6246 Glashütten;  
Hencken, Günther, Dipl.-Chem. Dr., 6374 Steinbach;  
Just, Christoph, Dipl.-Chem. Dr., 6246 Glashütten

**DE 26 39 667 A 1**

**COPY**

2. 78 809 810/260

6/100

**ORIGINAL INSPECTED**

2639667

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung eines Bindemittels auf Basis eines ungesättigten Polyesters durch Umsetzung von A) mindestens einem mehrwertigen Alkohol, B) mindestens einer einfach  $\alpha, \beta$ -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure und/oder einer Polycarbonsäure, die frei ist von polymerisierbaren aliphatischen Mehrfachbindungen und C) mindestens einer einkondensierbaren Acrylverbindung, wobei in 1. Stufe die Komponenten A), B) und als zusätzliche Komponente D) mindestens eine polycyclische Verbindung auf Basis des Norbornan-Ring-Systems mit mindestens einer funktionell gleichartigen Gruppe aus der Reihe Carboxyl-, Hydroxyl- und Aminogruppe miteinander umgesetzt werden und daß darauf in 2. Stufe das erhaltene Reaktionsprodukt mit der Komponente C) umgesetzt wird gemäß Patent ..... (Anmeldung P 25 41 641.5), dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C) N-Alkylolacryl- oder -methacrylamide mit bis zu 4 C-Atomen im Alkylolrest verwendet werden.

2) Bindemittel auf Basis eines ungesättigten Polyesters aus A) mindestens einem mehrwertigen Alkohol, B) mindestens einer einfach  $\alpha, \beta$ -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure und/oder einer Polycarbonsäure, die frei ist von polymerisierbaren aliphatischen Mehrfachbindungen, C) mindestens einer Acrylverbindung und zusätzlich D) mindestens einer, über mindestens eine gleichartige funktionelle Gruppe aus der Reihe Carboxyl-, Hydroxyl- und Aminogruppe gebundene polycyclische Verbindung auf Basis des Norbornan-Ring-Systems enthält gemäß Patent ..... (Anmeldung P 25 41 641.5), dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C) N-Alkylolacryl- oder -methacrylamid mit bis zu 4 C-Atomen im Alkylolrest ist.

3) Verwendung des Bindemittels nach Anspruch 1 . . . . in Bindemittelsystemen, vorzugsweise als Bestandteil von Druckfarben.

Dr. K/me  
10.11.1976.

809810/0230

VSD

COPY

VERTEILT AM 10.11.1976

• HOECHST AKTIENGESellschaft, 6230 Frankfurt/Main-80

Zustelladresse: Hoechst Aktiengesellschaft, Werk Albert,  
Postfach 12 9101, 6200 Wiesbaden 12

2

### P a t e n t a n m e l d u n g

(2. Zusatz zu Patent ..... (Patentanmeldung P 25 41 641.5))

#### Strahlenhärtbare Bindemittel und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf strahlenhärtbare Bindemittel in Systemen, die insbesondere als lösemittelfreie Druckfarben verwendet werden können. Diese Systeme bestehen in der Regel aus einem Bindemittel, das zumeist äthylenische C-C-Doppelbindungen enthält, einem mit diesem copolymerisierbaren, reaktiven Verdünner, mindestens einem Sensibilisator und bei Druckfarben gegebenenfalls einem Pigment.

Es sind ungesättigte Polyester bekannt, in denen die Diolkomponenten teilweise durch di- oder tricyclische Diole ersetzt sind. Es handelt sich dabei um Dimethylolbicyclo-(2.2.1)-heptan und Dimethyloltricyclo-(5.2.1.0<sup>2.6</sup>)-decan. Die Anwesenheit dieser di- oder tricyclischen Endo-Methylengruppen enthaltenden Verbindungen im ungesättigten Polyester bewirkt eine Erhöhung der Härtungsgeschwindigkeit und damit eine Verminderung der Zeit, die zu einem klebfreien Zustand führt.

Es sind auch durch Einwirkung von energiereichen Strahlen härtbare Harzmassen beschrieben worden, die aus einer Mischung A) eines ungesättigten Polyesters, B) eines Norbornencarbonsäurederivates und C) gegebenenfalls einem copolymerisierbaren Vinylmonomeren aufgebaut sind. Die Komponente B) kann über die Säuregruppe auch mit einer Tricyclo-(5.2.1.0<sup>2.6</sup>)-dec-3-en-gruppe verestert sein. Diese Mischung polymerisiert während des Härtungsvorganges, wobei das copolymerisierbare Monomere in das Harz eingebaut wird.

Gegenstand des Patents ..... (Patentanmeldung P 25 41 641.5) ist ein Bindemittel, das auf Basis eines ungesättigten Polyesters durch

Umsetzung von A) mindestens einem mehrwertigen Alkohol, B) mindestens einer einfach  $\alpha, \beta$ -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure und/oder mindestens einer Polycarbonsäure, die frei ist von polymerisierbaren aliphatischen Mehrfachbindungen, C) mindestens einer Acrylverbindungen und das zusätzlich D) mindestens eine, über mindestens eine gleichartige funktionelle Gruppe aus der Reihe Carboxyl-, Hydroxyl- und Aminogruppe gebundene polycyclische Verbindung auf Basis des Norbornan-Ring-Systems enthält, hergestellt worden ist und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Gegenstand der 1. Zusatzanmeldung zu Patent .....

(Patentanmeldung P 25 41 641.5) ist die weitere Ausbildung des Bindemittels und des Verfahrens zu seiner Herstellung, wobei als Komponente C) Hydroxyalkylolacrylate oder -methacrylate mit bis zu 3 C-Atomen im Alkylrest verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die weitere Ausbildung des Bindemittels und des Verfahrens zu seiner Herstellung gemäß Patent .....

(Patentanmeldung P 25 41 641.5), wobei als Komponente C) N-Alkylolacryl- oder -methacrylamide mit bis zu 4-C-Atomen im Alkylrest verwendet werden. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Polymerisate werden durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Komponenten nicht verändert.

Derartige Polyester können z.B. durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen mit mindestens einer gesättigten oder  $\alpha, \beta$ -äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäure oder eines funktionellen Derivates davon oder einer der genannten Polycarbonsäuren oder Mischungen davon hergestellt werden. Die polycyclischen Verbindungen enthalten mindestens eine Carboxyl-, Hydroxyl- oder Aminogruppe, jedoch jeweils nur mit einer Art von funktionellen Gruppen, und werden den zur Herstellung der Polyester verwendeten Verbindungen entsprechend ihrer reaktiven Gruppe zugesetzt. Das gegebenenfalls ungesättigte Polyesterharz enthält überschüssige Hydroxylgruppen als reaktive Gruppen, die in einer zweiten Stufe mit mindestens einer Acrylverbindung gemäß der Erfindung umgesetzt werden, wobei eine Verätherung eintritt.

Geeignete Säuren, die frei sind von aliphatischen Mehrfachbindungen, sind z.B. gesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Polycarbonsäuren mit 4 bis 13 C-Atomen, z.B. Bernsteinsäure, Dimethylbernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Brassylsäure, Hexahydrophthalsäure oder aromatische Polycarbonsäuren mit 8 oder 9 C-Atomen wie die verschiedenen isomeren Phthalsäuren und Trimellithsäure. Geeignete ungesättigte Dicarbonsäuren sind z.B. aliphatische ungesättigte Säuren mit 4 oder 5 C-Atomen wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Mesakonsäure, Citrakonsäure und Chlormaleinsäure. Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Bindemittel verwendeten Polyester können auch durch Einbau von Benzophenonen, die mit mindestens einer Carboxylgruppe substituiert sind und dann als innere Sensibilisatoren wirken, sowie mit fetten Ölen und/oder ungesättigten Fettsäuren modifiziert sein, wobei diejenigen bevorzugt werden, die ein konjugiertes Dien-System besitzen, z.B. 9,11-Ricinensäure und/oder 10,12-Linolsäure. Darüber hinaus kann eine Modifizierung mit gesättigten Fettsäuren erfolgen, die als innere Weichmacher wirken. Der Anteil der Modifizierungskomponenten sollte zweckmäßig nicht über 30%, vorzugsweise bis 20% und insbesondere bis zu 10%, bezogen auf die gesamte Gewichtsmenge der Säurekomponente A), betragen.

Die zur Herstellung des Polyesters eingesetzten mehrwertigen Alkohole sind beispielsweise di- bis tetrafunktionell, wie Äthandiol, die verschiedenen Propan-, Butan-, Pentan-, Hexandiole oder andere mehrwertige Alkohole mit gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenstoffkette mit bis zu 15 C-Atomen, wie Dimethylolcyclohexan, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder -propan, 1,2,3-Butendiol-1,4, ferner Glycerin, Trimethyloläthan oder -propan, Pentaerythrit oder ähnliche mehrwertige Alkohole oder Mischungen mehrerer mehrwertiger Alkohole. Bevorzugt sind Verbindungen, die nur primäre Hydroxylgruppen besitzen, besonders Trimethylolpropan und Äthandiol.

Erfindungsgemäß geeignete Acrylverbindungen sind z.B. N-Alkylolacrylamide oder -methacrylamide wie N-(2-Hydroxyäthyl)acrylamid, N-(2-Hydroxy-1,1-dimethyl-äthyl)acrylamid, N-(1,1-Dihydroxymethyl-äthyl)-acrylamid, N-(1,1,1-Trihydroxymethyl-methyl)-acrylamid und deren entsprechende Methacrylsäurederivate, ferner N-(1-Hydroxyäthyl)acrylamid, N-Hydroxymethyl-N-methyl)acrylamid und N-Di-(2-Hydroxyäthyl)acrylamid, vorzugsweise Monoalkylolacrylamide, insbesondere N-Methylolacrylamid oder die entsprechenden Methacrylsäurederivate. Der Anteil an einkondensierbaren Acrylverbindungen beträgt im allgemeinen 10 bis 50, vorzugsweise mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf das in zweiter Stufe erhaltene Polyesterharz.

Als polycyclische Verbindungen, die bei der Herstellung des Polyesters mit einkondensiert werden, eignen sich mit Carboxyl-, Hydroxyl- und Aminogruppen substituierte endocyclische Verbindungen, wie Tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dekan-3(4)-carbonsäure (Formel I, siehe Formelblatt), Tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dekan-3(4),8(9)-dicarbonsäure (II), Tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dekan-2-carbonsäure (III), 8,8'-Di-(tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-decyl)-äther-4,4'-dicarbonsäure (IV), 8-Hydroxy-4(5)-hydroxymethyl-tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dekan (V), 8(9)-Hydroxytricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dekan (VI), 8(9),3,4-Trihydroxytricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dekan (VII), 3,4-Dihydroxytricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dekan (VIII), 3(4)-Hydroxymethyltricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dekan (IX), 3(4),8(9)-Dihydroxymethyltricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dekan (X), 3(4)-Aminomethyl-tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dekan (XI), 3(4),8(9)-Diaminomethyl-tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dekan (XII).

Aber auch polycyclische Norbornan-Ring-Verbindungen, bei denen sich eine C-C-Doppelbindung in einem annellierten 5-Ring befindet wie 8(9)-Hydroxytricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dec-3-en (XIII) und 5-Hydroxy-tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-dec-3-en (XIV), sind für die Herstellung der Polyester der erfindungsgemäßen Bindemittel geeignet.

Der Gehalt an polycyclischen Verbindungen beträgt mindestens 0.5, vorzugsweise 3 bis 30 Gewichts-%, bezogen auf das in zweiter Stufe erhaltene Polyesterharz.

Die Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester haben vor der Umsetzung mit den Acrylverbindungen zweckmäßig Hydroxylzahlen (bestimmt nach DIN-Norm 53240) zwischen 100 und 1000, vorzugsweise zwischen 200 und 800, am besten zwischen 400 und 600. Für die Anwendung sind am besten Polyesterharze geeignet, in denen die Hydroxylgruppen des Grundharzes nicht vollständig mit Acrylverbindungen zur Reaktion gebracht worden sind, sondern mindestens 2%, vorzugsweise 10 bis 35% der reaktiven Gruppen nicht umgesetzt worden sind. Das Harz läßt sich dann leichter herstellen, weil es nicht so schnell zu Vernetzungsreaktionen und damit zu einer unerwünschten vorzeitigen Gelbildung neigt; ferner wird dadurch das Pigmentbenetzungsvermögen erhöht.

Die Viskositäten der fertigen Polyesterharze liegen im allgemeinen zwischen 100 und 800 P (20°C, Roto-Viskosimeter); es können jedoch auch Polyester mit höheren Viskositäten, beispielsweise solche mit bis zu 1500 P eingesetzt werden. Eine niedrige Viskosität ist im allgemeinen für die Weiterverarbeitung der Polyester aber besonders vorteilhaft.

Die Herstellung der Polyesterharze erfolgt zweckmäßig nach der für Polykondensationsharze üblichen Arbeitstechnik, z.B. durch Kondensation in der Schmelze, durch Veresterung unter azeotroper Abdestillation des bei der Reaktion gebildeten Wassers oder durch Umesterung. Es empfiehlt sich, am Ende der Veresterung, die im allgemeinen bei 160 bis 250°C durchgeführt wird, zumindest kurzzeitig unter vermindertem Druck zu arbeiten, um Wasser, etwa nicht umgesetzte flüchtige Ausgangsstoffe und niedrig-molekulare Reaktionsprodukte abzudestillieren. Anschließend wird dieses Harz mit mindestens einer Acrylverbindung versetzt und unter den weiter unten beschriebenen Bedingungen eine Verätherung noch freier Hydroxylgruppen erreicht.

Während in der ersten Stufe im allgemeinen keine Polykondensations-Katalysatoren eingesetzt werden, ist es in der zweiten Stufe zweckmäßig, in Gegenwart von Katalysatoren wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure usw. zu arbeiten. Die Katalysatoren werden in Mengen von 0.1 bis 5, vorzugsweise 0.5 bis 2 Gewichts-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionskomponenten, zugesetzt und sind sowohl für die Veresterung als auch für die Verätherung geeignet.



In der zweiten Verfahrensstufe ist es weiterhin vorteilhaft, Schleppmittel einzusetzen, wie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Benzinfraktionen im gleichen Siedebereich, z.B. n-Hexan, ferner Trichloräthylen, Isopropyläther und ähnliche. Die bevorzugten Reaktionstemperaturen liegen zwischen 70 und 120°C und sind von der Art und der Menge des eingesetzten Schleppmittels abhängig. Mitunter empfiehlt es sich, unter vermindertem Druck zu arbeiten. Der Verlauf der Umsetzung kann durch Bestimmung der gebildeten Wassermenge verfolgt werden, wobei die Umsetzung als beendet angesehen werden kann, wenn mehr als 95% der theoretischen Wassermenge abgeschieden worden ist.

Um eine Polymerisation bei der Reaktion in zweiter Stufe, bei der ungesättigte Verbindungen anwesend sind, zu verhindern, wird im allgemeinen ein Polymerisations-Inhibitor, zweckmäßig in Mengen von 0.1 bis 5, vorzugsweise 0.5 bis 2 Gewichts-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionskomponenten, zugesetzt. Als Inhibitoren können z.B. Hydrochinon, p-Benzochinon, alkylierte Phenole wie p-tert.-Butyl-phenol und -brenzkatechin, 2,6-Di-tert.-Butyl-kresol, ferner Diphenylamin, Thiosemicarbazid, Schwefel, Phenothiazin und p-Methoxyphenol verwendet werden.

Nach der Reaktion wird das azeotrope Entwässerungsmittel unter vermindertem Druck, vorzugsweise in einem Dünnschicht- oder Rotationsverdampfer abdestilliert.

Die Bindemittel gemäß der Erfindung werden beispielsweise mit reaktiven Verdünnern, geeigneten Sensibilisatoren und Pigmenten zu einem Bindemittelsystem versetzt und als Druckfarbe verwendet, der sie neben guter Lagerstabilität eine hohe Härtungsgeschwindigkeit bei der Bestrahlung mit UV-Licht verleihen. Es lassen sich beispielsweise Trocknungsgeschwindigkeiten von mehr als 400 m/min. erreichen, wobei die damit hergestellten Drucke hohen Glanz und Farbdichte besitzen. Aber auch in unpigmentierter Form ist eine derartige Mischung zur Herstellung von strahlenhärtbaren Überzügen, Beschichtungen und Klebern geeignet. Bei Zusatz von Füllstoffen kann das Bindemittel auch als Spachtelmasse Verwendung finden.

Die für den jeweiligen Verwendungszweck benötigte Viskosität der zu verarbeitenden Masse kann durch Zugabe mindestens eines reaktiven Verdünners eingestellt werden, dessen Anteil bis zu 60 Gewichts-%, bezogen auf das

2

2639667

Bindemittelsystem, betragen kann. Als reaktive Verdünner werden vorteilhaft Acryl- und Methacrylsäureester von ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen wie 2-Äthylhexanol, Äthan- und den verschiedenen Propan- und Butandiolen, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Mischungen davon eingesetzt.

Die Sensibilisatoren haben die Aufgabe, die Härtungsgeschwindigkeit des Bindemittelsystems zu erhöhen. Zweckmäßigerweise geschieht dies durch Zwmischen der Verbindungen zu dem Bindemittelsystem. Geeignet sind z.B. Benzoin, Benzoinester, -äther, -ketale, Benzophenon oder Michler's Keton (allein oder in Kombination), chlorierte aromatische Verbindungen und Ketone, Anthrachinonderivate, wobei Kombinationen aus Benzophenon und Michler's Keton, z.B. im Verhältnis 1:1, bevorzugt werden. Die Menge der Sensibilisatoren beträgt im allgemeinen 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf das Bindemittelsystem. Die Zugabe der Sensibilisatoren kann ganz oder teilweise unterbleiben, wenn bereits bei der Herstellung des Ausgangspolyesters sogen. innere Sensibilisatoren zugesetzt worden sind. Für diesen chemischen Einbau sind - wie bereits erwähnt - vorzugsweise die mit Carboxylgruppen substituierten Benzophenone geeignet.

Zur Herstellung von Druckfarben und pigmentierten Lacken kann der Pigmentanteil z.B. 5 bis 40, vorzugsweise 8 bis 20 Gewichts-%, bezogen auf das Fertigprodukt, z.B. Druckfarbe oder Lack, ausmachen. Als Pigmente eignen sich die bekannten, in der Farben- und Druckfarben-Industrie üblicherweise eingesetzten Verbindungen wie organische Pigmente, z.B. Pigmentfarbstoffe aus der Azoreihe, Komplexpigmentfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe und Chinacridon-Pigmente, Ruß, anorganische Pigmente wie Titandioxyd, Eisenoxyd oder Cadmiumsulfid-Selenid. Die Zugabe von Pigmenten kann auf jedem der in der Farben- bzw. Druckfarben-Industrie üblichen Gerät, z.B. mit einem Dreiwalzenstuhl, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel können in dem Bindemittelsystem zur Erzielung bestimmter spezieller Eigenschaften auch mit anderen Harzen kombiniert werden, wobei diese in Mengen bis zu 60 Gewichts-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gewichts-%, bezogen auf gesamtes, die anderen Harze enthaltendes Bindemittel zugesetzt werden können. Geeignete Harze sind z.B. acrylierte Epoxydharze, ungesättigte Polyester, acrylamidhaltige Systeme, Alkydharze, Cyclokautschuk, Kohlenwasserstoffharze z.B. auf Basis von Cyclo- oder Dicyclopentadien,

Kolophonium-, Acryl- und/oder Maleinatharze sowie mit Phenolharz modifizierte Kolophoniumharze, soweit es sich um hochschmelzende, aliphatenverträgliche Typen handelt, und Phenolharze. Beispielsweise bewirken Maleinatharze eine bessere Verarbeitung der Druckfarben auf Offset-Maschinen, ohne dabei einen negativen Einfluß auf die Trocknung auszuüben.

Die in den folgenden Beispielen beschriebenen Bindemittel werden wie folgt hergestellt.

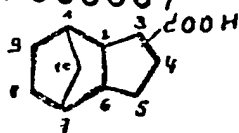
1. Stufe: Die Carbonsäure und die Alkoholkomponenten werden zusammen mit der polycyclischen Verbindung und gegebenenfalls weiteren Zusätzen innig gemischt und in einem Kolben, der mit Rührer, Thermometer und Wasserabscheider versehen ist, unter Rühren bei ca. 160 bis 250°C gehalten, bis sich die theoretische Wassermenge abgeschieden hat.

2. Stufe: Das in der 1. Stufe gebildete Polyesterharz wird in einem azeotropen Entwässerungsmittel gelöst und die Acrylverbindung, Inhibitor und Katalysator zugegeben. Man erhitzt auf 70 bis 120°C, destilliert das azeotrope Entwässerungsmittel - gegebenenfalls unter vermindertem Druck - ab und führt es nach Abtrennung des azeotrop abdestillierten Wassers in das Reaktionsgemisch zurück. Der Katalysator kann in bekannter Weise aus der Harzlösung ausgewaschen werden, worauf das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 50 bis 70°C abdestilliert wird.

---

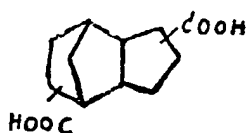
Beispiel: 118 T Hexandiol-1,6 werden mit 124 T Äthylenglykol, 292 T Adipinsäure und 36 T einer Verbindung der Formel I bei 200°C kondensiert, wobei sich 75 T Wasser abscheiden. 100 T dieses Harzes (OH-Zahl 450) werden in 150 T Toluol gelöst, 60 T N-Methylolacrylamid, 1.5 T 2,6-Di-tert.-Butyl-kresol und 2.0 T konz. Schwefelsäure zugesetzt und bei 95°C unter schwach vermindertem Druck umgesetzt. Nach der Wasserabscheidung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei man ein schwach gelbliches Harz mit einer Viskosität von 850 P erhält.

2639667

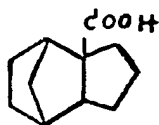


(I)

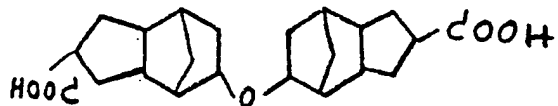
-10-



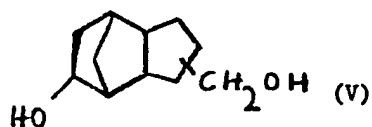
(II)



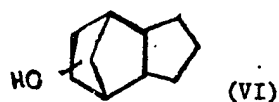
(III)



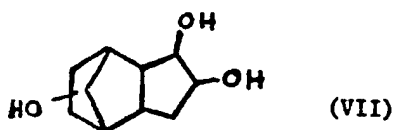
(IV)



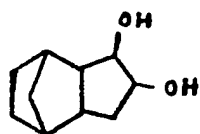
(V)



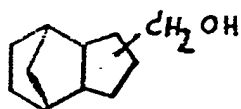
(VI)



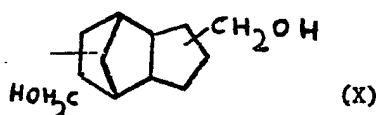
(VII)



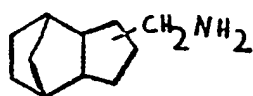
(VIII)



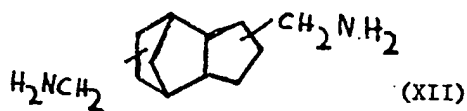
(IX)



(X)



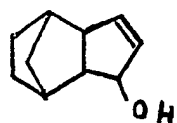
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

809810/0260